



بررسی دو رنگی دایروی پلاسمونیکی در ساختار لایه نازک طلا در مجاورت رنگدانه

فاطمه جعفری^۱، نسرين عسگری^۱، سیده مهری حمیدی^۱
^۱ پژوهشکده لیزر و پلاسما دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده - در این مقاله به بررسی اثر دو رنگی دایروی در اجتماع مولکول های دست سان که در تماس با یک نانو ساختار فلزی می باشند، پرداخته ایم. وقتی یک مجموعه شامل مولکول های دست سان و یک ساختار فلزی می باشد، اندرکنش بین اکسیتون ها و پلاسمون ها می تواند باعث تغییر و یا افزایش اثر دو رنگی دایروی در مولکول های دست سان شود. نتایج حاصل از اندازه گیری نشان دهنده جفت شدگی قوی پلاسمون و اکسیتون در هندسه بازتابی از نمونه ها و تغییر دورنگی دایروی در نمونه های شامل لایه نازک طلا و مولکول رنگدانه رودامین B در کل بازه مرئی است.

کلید واژه- دورنگی دایروی، پلاسمون، اکسیتون، مولکول دست سان.

Investigation of the Plasmonic Circular Dichroism in Gold Thin Film in the vicinity of dye molecules

F. Jafari¹, N. asgari¹ and S. M. Hamidi¹

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

Abstract- In this paper, we discuss the assemblies of chiral molecules which are in contact with a metallic thin film. In a combinatory system of chiral molecules and a metallic structure, an interaction between excitons and plasmons can alter the circular dichroism of chiral, molecular dipoles. Our results show that in reflectance configuration, we have sufficient exciton-plasmon coupling and also in the transmittance experimental setup, the change in the circular dichroism is observable in all-visible spectrum due to this coupling..

Keywords: Circular dichroism, Plasmon, Exciton, Chiral molecule.

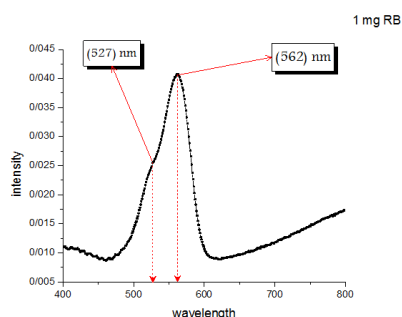
۱- مقدمه

در واقع تشدید پلاسمون های فلز در این نوع نانوساختارهای ترکیبی، علاوه بر قوی تر کردن طیف دورنگی دایروی در مولکولهای دست سان، باعث ایجاد منحنی های جدید در این طیف می شود. دو فرآیند وجود دارد که طی آن ها، نانوساختار فلزی می تواند طیف دورنگی دایروی مولکول دست سان را تحت تاثیر قرار دهد: فرآیند اول این است که پلاسمون ها باعث تغییرات میدان الکتریکی درون مولکول دست سان می شوند. فرآیند دوم این است که جذب نوری در مجموعه ی نانوساختار-مولکول، ناشی از دوقطبی های ایجاد شده در مولکول های دست سان تحت عنوان اکسیتون حاصل می شود [۴]. هر دوی این فرآیندها باعث ایجاد شکل شبه فانو در طیف دورنگی دایروی می شوند.

در این گزارش، به دنبال نشان دادن جفت شدگی بین مولکولهای رنگدانه و پلاسمون ها در لایه نازک طلا در دو هندسه بازتابی و عبوری و بررسی چگونگی تغییر طیف دورنگی دایروی در آن هستیم.

۲- شرح آزمایش

جهت مشاهده ی اثرات جفت شدگی قوی پلاسمون-اکسیتون در طیف دورنگی دایروی، لایه ی نازکی از طلا را با روش کندوپاش روی زیرلایه ی شیشه نشاندیم تا به این ترتیب پلاسمون های سطحی را بتوانیم تحریک کنیم و سپس برای فراهم کردن اکسیتون ها در آن مکان، نیاز به لایه ی مولکولی داشتیم. برای این کار، از یک محلول که شامل مولکول های رنگدانه ی رودامین بی (RB) درون PMMA بود استفاده کرده و با روش لایه نشانی چرخشی، یک لایه از آن را روی زیر لایه شیشه نشاندیم و پس از ثبت طیف جذبی از لایه رنگدانه (شکل ۱)، نمونه های دیگری را با غلظت های مختلف رودامین بر روی لایه نازک طلا آماده نمودیم.



شکل ۱: طیف جذب رودامین B بر روی زیر لایه شیشه.

طیف دو رنگی دایروی^۱ برابر با اختلاف میزان جذب نور با قطبش دایروی راستگرد و چپگرد می باشد که نسبت به تقارن مولکول ها حساس می باشد [۱]. با استفاده از طیف سنجی دو رنگی دایروی، ویژگی های دست سانی^۲ مولکول ها همانند مولکول های زیستی و دارویی مشخص می شود [۱]. این نوع مولکول ها در ناحیه ی فرابنفش، دو رنگی دایروی قوی تری نسبت به ناحیه مرئی از خود نشان می دهند [۲]. این در حالی است که گاهی نیاز به خاصیت دست سانی در محدوده مرئی وجود دارد که محققین را وادار به طراحی ساختارهای جدید می نماید. اما ممکن است مولکولهای رنگدانه با جذب قوی در ناحیه مرئی بتواند موجب افزایش خاصیت دست سانی در این محدوده کاربردی گردد. در این صورت، می توان نانوساختارهای فلزی با باند پلاسمونی را به عنوان کاندید حامل مولکول های دست سان معرفی نمود که در آن برانگیختگی پلاسمونی فلز بتواند با اوربیتال های مولکول های دست سان برهمکنش نموده و خواص جدیدی در اثر برهمکنش این برهمکنش حاصل شود. از جمله این تقابل خای مفید بین محیط فلزی و محیط مولکولی مانند رنگدانه منجر به برهمکنش قوی پلاسمون و اکسیتون گردیده و تغییر خواص جالب و مفیدی را ایجاد می کند.

جفت شدگی تشدید های جذب اکسیتونی مولکول های رنگدانه و پلاسمون پلاریتون های سطحی برای اولین بار توسط پاکراند مشاهده شد [۳]. او این پدیده را با استفاده از لایه نازک مولکول های رنگدانه ای خود تجمع یافته^۳ سیانین بر روی فیلم نازک نقره مشاهده کرد. مولکول های رنگدانه ای خود تجمع یافته، کریستال های مولکولی خود ترتیب یافته ای هستند که باندهای جذبهشان نسبت به حالت غیر بسپاری^۴ باریک تر شده و به طرف طول موج های بلندتر حرکت کرده است. بیش تر شدن قدرت نوسان این مولکول های خود تجمع یافته، از رفتار همدوس بسپاری از واحد های مولکولی با ممان های دوقطبی ناشی میشود.

^۱ Circular Dichroism

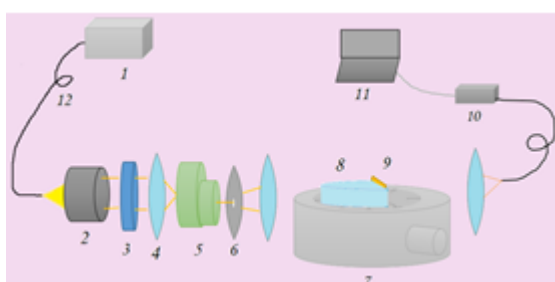
^۲ Chirality

^۳ J-aggregate

^۴ Monomer

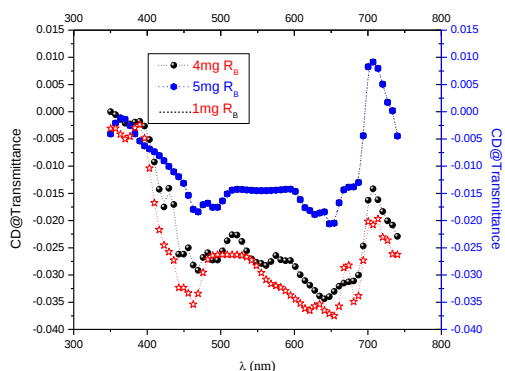
اکسیستونی ندارند و به عنوان قله های شبه ذره جدید پلکسیستونی شناخته می شوند. در واقع این دو بیشینه پلاریتونی با ارتفاع یکسان را می توان به واسطه جفت شدگی قوی بین این دو ذره دانست.

حال، بررسی افزایش غلظت رنگدانه بر روی دورنگی دایروی با چیدمانی مطابق شکل ۴ صورت پذیرفته است. در این چیدمان، طیف عبوری از نمونه به ازای قطبش های دایروی راستگرد و چپگرد با دقت ۱ درجه ثبت گردیده و ضریب دو رنگی دایروی در هر طول موج استخراج می گردد.



شکل ۴: طرح واره چیدمان اندازه گیری دورنگی دایروی: ۱=لامپ، ۲- موازی ساز، ۳-قطبشگر، ۴-عدسی، ۵-منشور فرل، ۶-روزنه، ۷-صفحه ی چرخان مدرج، ۸-منشور، ۹-نمونه، ۱۰-طیف سنج، ۱۱-رایانه، ۱۲-تار نوری.

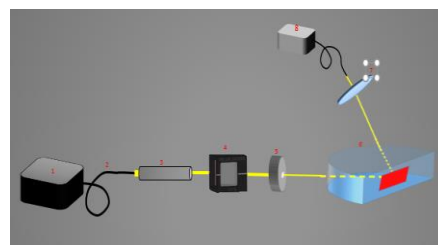
نتیجه حاصل از این اندازه گیری نشان دهنده تغییر دورنگی دایروی با افزایش غلظت رنگدانه RB در مجاورت لایه نازک طلا است (شکل ۵).



شکل ۵: طیف دورنگی دایروی نمونه ها با درصدهای مختلف رنگدانه به ازای زاویه برخوردی ۳۶ درجه.

تغییر رفتار طیف دورنگی دایروی در کل بازه مرئی از این شکل مشهود است و در دو طول موج اصلی جذبی رودامین نیز می توان رفتار را با افزایش غلظت به صورت شکل ۶ مشاهده نمود.

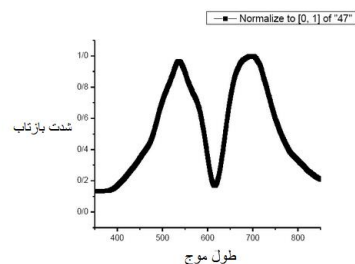
بررسی جفت شدگی قوی بین پلاسمون پلاریتون های سطحی و مولکول های رنگدانه RB از طریق چیدمان بارتابش کلی تضعیف یافته از نمونه شامل ۴ میلی گرم رودامین صورت می پذیرد (شکل ۲).



شکل ۲: طرح شماتیک چیدمان بررسی جفت شدگی. (۱) منبع نور، (۲) فیبر اپتیکی، (۳) موازی ساز، (۴) منشور گل-تیلور، (۵) روزنه، (۶) منشور نیم استوانه، (۷) عدسی، (۸) طیف سنج.

۳- نتایج

طیف بازتاب نمونه در زاویه ۴۷ درجه، در شکل ۳، بیانگر دو بیشینه پلاریتونی با ارتفاع یکسان است که می توان این رفتار را به واسطه جفت شدگی قوی بین این دو ذره دانست. وقتی دو نوسانگر با انرژی مساوی، به طور ضعیف با یکدیگر جفت می شوند، جفت شدگی را می توان به عنوان یک اختلال که اندکی پویایی نوسانگرها را اصلاح می کند، در نظر گرفت. اما در نمونه هایی که جفت شدگی قوی است، دو ویژه حالت جدید با ویژگی های کاملاً متفاوت ظاهر می شوند و در نتیجه ویژه مقادیر جدید خواهیم داشت [۵ و ۶]. در مورد مجموعه ی نانوساختار فلزی-مولکول نیز اندرکنش قوی بین پلاسمون و اکسیستون باعث به وجود آمدن یک مد جدید، یا به عبارتی یک شبه ذره ی جدید می شود که پلکسیستون^۶ نامیده می شود.

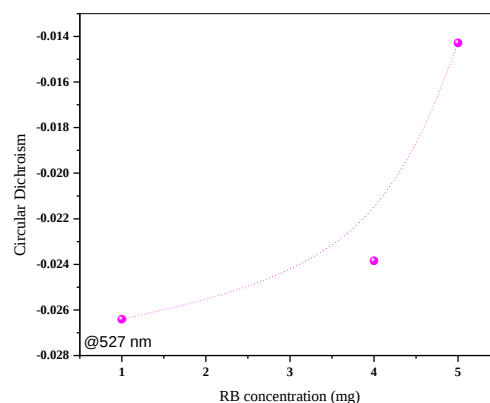


شکل ۳: بازتاب از نمونه در زاویه ۴۷ درجه. در زاویه ۴۷ درجه تابش نور به نمونه، مطابق با انتظار، دو قله جدید ظاهر گردیده اند که در واقع خواص پلاسمونی و

رودامین، کاهش دورنگی دایروی در کل بازه طیفی مرئی حاصل می شود.

۵-منابع

- [1] D. F. Gerald, Circular dichroism and the conformational analysis of biomolecules. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] A. O. Govorov, "Plasmon-induced circular dichroism of a chiral molecule in the vicinity of metal nanocrystals. application to various geometries." The Journal of Physical Chemistry C 115.16 (2011): 7914-7923.
- [3] D E G_omez, K C Vernon, P Mulvaney, and T J Davis. Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals. Nano Lett., 10(1):274-278, January 2010.
- [4] A. O. Govorov, "Chiral nanoparticle assemblies: circular dichroism, plasmonic interactions, and exciton effects." Journal of Materials Chemistry 21.42 (2011): 16806-16818.
- [5] A. O. Govorov, "Theory of circular dichroism of nanomaterials comprising chiral molecules and nanocrystals: plasmon enhancement, dipole interactions, and dielectric effects." Nano letters 10.4 (2010): 1374-1382.
- [6] N. Lukas. "Strong coupling, energy splitting, and level crossings: A classical perspective." American Journal of Physics 78.11 (2010): 1199-1202.



شکل ۶: تغییرات دورنگی دایروی بر حسب غلظت های مختلف رودامین در طول موج جذبی.

میزان دورنگی دایروی در نمونه مولکولی رنگدانه بدون لایه نازک طلا نیز به عنوان مرجع مورد بررسی قرار گرفته و مشاهده شده است که با افزودن لایه پلاسمونی در کنار این ترکیب، همچنانکه در مقدمه ذکر گردید، جفت شدگی پلاسمون اکسیتون در این دو ساختار منجر به تغییر در دورنگی دایروی نمونه گردیده است. اما نکته مهم در این جفت شدگی کاهش میزان دورنگی دایروی با افزایش غلظت رنگدانه است.

می توان گفت در این زاویه برخوردی، دو نوسانگر با انرژی مساوی، به طور ضعیف با یکدیگر جفت شده اند و این جفت شدگی را می توان به عنوان یک اختلال که اندکی پویایی نوسانگرها را اصلاح می کند، در نظر گرفت.

۴-نتیجه گیری

در این پژوهش سعی بر آن شد که از طریق چیدمان بازتابش، برهمکنش پلاسمون پلاریتون های سطحی که حاصل از لایه طلا می باشد با اکسیتون های مولکول های رنگدانه رودامین B مشاهده شود. طیف بازتابی بدست آمده از این برهمکنش نشانگر این است که این برهمکنش نوعی جفت شدگی قوی بین اکسیتون-پلاسمون است که پلاسمون پلاریتون های سطحی و اکسیتون های رنگدانه جای خود را به ذره ی جدیدی دادند که دیگر خواص فیزیکی حالت های غیر جفت شده ی قبلی را ندارد. همچنین تغییر دورنگی دایروی در نور عبوری از نمونه در چیدمان تحریک پلاسمونی در اثر وجود این جفت شدگی، مشاهده شده است و نشان داده شده که با افزایش غلظت